

## ФОСФИДЫ МОЛИБДЕНА КОСМИЧЕСКОГО И ЗЕМНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Верещагин О.С.<sup>1</sup>, Мурашко М.Н.<sup>1</sup>, Вапник Е.<sup>2</sup>, Шиловских В.В.<sup>3</sup>, Зайцев А.Н.<sup>1</sup>, Бритвин С.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет,  
г. Санкт-Петербург, o.vereshchagin@spbu.ru

<sup>2</sup>Университет имени Давида Бен-Гуриона, г. Негев, Израиль

<sup>3</sup>Ресурсный центр «Геомодель», Санкт-Петербургский государственный университет,  
г. Санкт-Петербург

**Введение.** Фосфиды – соединения, содержащие фосфор в отрицательной степени окисления. Большинство фосфидов могут быть получены прямым взаимодействием простых веществ.

Минералы этого класса сравнительно широко распространены в метеоритном веществе, что, вероятнее всего, связано с восстановительными условиями его образования. Фосфиды присутствуют во многих группах каменных метеоритов, а в железных и железо-каменных являются основными соединениями фосфора [Buchwald, 1975].

В настоящее время общепринятой является точка зрения, что железные и железо-каменные метеориты представляют собой образцы вещества из внутренних оболочек космических тел пояса астероидов [Buchwald, 1975]. К настоящему моменту железные и железо-каменные метеориты являются единственным источником информации о вероятном составе ядер малых планет. В связи с этим изучение их минералогии представляет фундаментальный интерес. Помимо этого, низкие скорости кристаллизации вещества в метеоритах [Wasson, 1974] дают возможность изучать равновесные фазовые отношения этих минералов.

На сегодняшний день в метеоритах открыто 9 фосфидов: шрейберзит  $\text{Fe}_3\text{P}$  [Berzelius, 1832], баррингерит  $\text{Fe}_2\text{P}$  [Buseck, 1969], никельфосфид  $\text{Ni}_3\text{P}$  [Бритвин и др., 1999], флоренскиит  $\text{FeTiP}$  [Ivanov et al., 2000], аллобогданит  $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{P}$  [Britvin et al., 2002], меллиниит  $(\text{Fe}, \text{Ni})_4\text{P}$  [Pratesi et al., 2006], андрейивановит  $\text{FeCrP}$  [Zolensky et al., 2008] и монипит  $\text{MoNiP}$  [Beckett and Rossman, 2009].

В породах земной коры и верхней мантии Земли минералы фосфора представлены преимущественно фосфатами. До 2012 года были известны лишь единичные земные находки шрейберзита [Бородаев и др., 1982] и баррингерита [Ерёменко и др., 1974], происхождение которых предполагалось космогенным.

В 2012-2014 годах в результате исследования пирометаморфических пород формации Хатрурим (зона рифта Мёртвого моря) фосфиды были впервые открыты в коренных породах земного происхождения. В результате этих исследований в горных породах

Хатрурима было найдено 2 фосфида, ранее обнаруженные в метеоритах (шрейберзит и баррингерит), а также открыты 5 новых фосфидов: мурашкоит  $\text{FeP}$  [Britvin et al., 2013], негевит  $\text{NiP}_2$  [Britvin et al., 2014a], зуктампурит  $\text{FeP}_2$  [Britvin et al., 2014b], халамишит  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  [Britvin et al., 2014c] и трансиорданит  $\text{Ni}_2\text{P}$  [Britvin et al., 2014d]. Минеральные парагенезисы пород формации Хатрурим являются крайне неравновесными, что делает их чрезвычайно интересным объектом для сравнения с метеоритными.

Настоящая работа посвящена описанию двух новых молибденсодержащих фосфидов, обнаруженных в пирометаморфических породах формации Хатрурим.

**Объекты и методы исследования.** Фосфиды молибдена были обнаружены в образцах пирометаморфических пород формации Хатрурим. Рентгенографические исследования выполнены в Ресурсном Центре (РЦ) СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Рентгенофазовый анализ порообразующих минералов выполнен на дифрактометре Rigaku Miniflex II ( $\text{CuK}\alpha$ , скорость сканирования  $3^\circ/\text{мин}$ ). Соотношение фаз в образцах было определено методом Ритвельда с использованием программного пакета Bruker TOPAS v. 4.2. Порошковые рентгенограммы новых фосфидов получены с использованием дифрактометра Rigaku R-Axis Rapid II ( $\text{CoK}\alpha$ , изогнутый детектор, время экспозиции 30 минут) и обработаны в программных пакетах osc2xrd и Stoe WinXPow. Монокристалльные рентгеноструктурные данные получены на дифрактометре Bruker Kappa APEX II ( $\text{MoK}\alpha$ ). Кристаллические структуры решены и уточнены в программном пакете SHELX-2014 (Scheldrick 2015) с использованием графической оболочки Olex2 v.1.2.8. Химический состав минералов изучен в РЦ СПбГУ «Геомодель» в плоско-полированных шлифах с углеродным напылением на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400 N, оборудованном приставками для энергодисперсионного (AzTec Energy X-Max 20, Oxford Instruments) и волнодисперсионного анализа (INCAWAVE 500).

**Результаты.** В результате данной работы изучены и поданы в Комиссию по новым минералам Между-

народной минералогической ассоциации два новых фосфида молибдена: николаит,  $\text{MoFeP}$  (IMA 2018-126) и полеховскит,  $\text{MoNiP}_2$  (IMA 2018-147).

Николаит обнаружен в фосфоритовом карьере в комплексе Даба-Сивака (Daba-Siwaqa) на Транс-иорданском плато, Иордания. В бортах карьера на дневную поверхность выходят переплавленные пирометаморфические породы (паралавы), относящиеся к метаморфической формации Хатрурим.

Паралавы состоят из кристаллов диопсида и анортита размером до нескольких миллиметров. Состав и структура породы напоминают габбро-долериты. Акцессорные сопутствующие минералы представлены тридимитом, кристобалитом, хромитом, гематитом, пирротинном, фторапатитом, титанитом, повеллитом. Поздний гидротермальный кальцит заполняет микрополости.

Вмещающая порода, содержащая полеховскит, состоит из сильно выветренной диопсидовой паралавы. Акцессорные сопутствующие минералы представлены мурашкоитом, баррингеритом, транс-иорданитом, зуктамруритом, гематитом, фторапатитом, титанитом, повеллитом. Поздний гидротермальный кальцит и рентгеноаморфные вторичные водные силикаты  $\text{Mg-Ca-Fe}$  являются типичными вторичными минералами.

Кристаллическая структура николаита содержит две независимых позиции атомов металла – позиция  $M1$  (Fe) окружена четырьмя атомами фосфора, которые образуют тетраэдр, а позиция  $M2$  (Mo) – пятью, образуя квадратную пирамиду. Фосфор же, в свою очередь, окружен девятью атомами металлов ( $M1$  и  $M2$ ). Полиэдры  $\text{FeP}_4$  и  $\text{MoP}_5$ , объединяясь по ребрам, образуют бесконечные цепочки вдоль оси  $b$ .

Кристаллическая структура полеховскита относится к структурному типу  $\text{MoNiP}_2$ : октаэдры  $\text{NiP}_6$  объединяясь по граням с тригональными призмами  $\text{MoP}_6$  образуют бесконечные цепи вдоль оси  $c$ .

**Дискуссия.** До сих пор в природе был известен лишь один фосфид молибдена – минерал монипит  $\text{MoNiP}$  метеоритного происхождения (углистый хондрит Allende). Он обнаружен в ассоциации с камиокитом ( $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ), тугариновитом ( $\text{MoO}_2$ ), апатитом, аваруитом ( $\text{Ni}_2\text{Fe}$ ) и магнетитом.

Николаит химически похож на монипит, однако отличается от него химическим составом и кристаллической структурой. Полеховскит также отличается от монипита химическим составом и кристаллической структурой. Николаит ромбический и кристаллизуется в структурном типе  $\text{TiNiSi}$ , полеховскит гексагональный и кристаллизуется в

структурном типе  $\text{MoNiP}_2$ , монипит гексагональный и относится к структурному типу  $\text{Fe}_2\text{P}$ .

Открытие земных фосфидов молибдена позволяет по-новому взглянуть на природу геохимических аномалий молибдена, известных ранее в окрестностях Мёртвого моря, а также предположить значительно большее минеральное разнообразие фосфидов, образовавшихся в неравновесных условиях земных паралав.

*Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда 18-17-00079.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бородаев Ю.С., Богданов Ю.А., Вьяльсов Л.Н. Новая безникелевая разновидность шрейберзита  $\text{Fe}_3\text{P}$  // Записки ВМО. 1982. 111. 6. С. 682-687.
2. Бритвин С.Н., Коломенский В.Д., Болдырева М.М., Богданова А.Н., Крецер Ю.Л., Болдырева О.Н., Рудашевский Н.С. Никельфосфид  $(\text{Ni,Fe})_3\text{P}$  никелевый аналог шрейберзита // Записки ВМО. 1999. 128. 3. С. 64-72.
3. Ерёменко Г.К., Полканов Ю.А., Геворкян В.Х. Космогенные минералы в Полтавских месторождениях Конка-Ялынской депрессии в Северо-Азовском районе // Минералогия осадочных образований. 1974. 1. С. 66-76.
4. Beckett J., Rossman, G.R. Discovery of a new phosphide mineral, Monipite ( $\text{MoNiP}$ ) in an allende Type B1 CAI. // 72nd Annual Meteoritical Society Meeting Abstracts. 2009. 5090.
5. Berzelius J.J. Undersökning af en vid Bohumiliz I Böhmen funnen jernmassa // Kongelige Svenska Vetenskaps-Academiens Handlingar, 1832, 106-119.
6. Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Ye., Polekhovsky Y.S., Krivovichev S.V. Negevite, IMA 2013-104 // CNMNC Newsletter. 2014. 19. 166.
7. Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Ye., Polekhovsky Y.S., Krivovichev S.V. Halamishite, IMA 2013-105 // CNMNC Newsletter. 2014. 19. 167.
8. Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Ye., Polekhovsky Y.S., Krivovichev S.V. Transjordanite, IMA 2013-106 // CNMNC Newsletter. 2013. 19. 167.
9. Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Ye., Polekhovsky Y.S., Krivovichev S.V. Zuktamrurite, IMA 2013-107 // CNMNC Newsletter. 2014. 19. 167.
10. Britvin S.N., Rudashevsky N.S., Krivovichev S.V., Burns P.C., Polekhovsky Y.S. Allabogdanite,  $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ , a new mineral from the Onello meteorite: The occurrence and crystal structure // American Mineralogist. 2002. 87. 1245-1249.

11. Britvin S.N., Vapnik Y., Polekhovsky Y.S., Krivovich S.V. Murashkoite, IMA 2012-071 // CNMNC Newsletter. 2013. 15. 8.
12. Buchwald V.F. Handbook of iron meteorites. University of California Press, Berkeley, 1975.
13. Ivanov A.V., Zolensky M.E., Saito A., Ohsumi K., Yang S.V., Kononkova N.N., Mikouchi T. Florenskyite, FeTiP, a new phosphide from the Kaidun meteorite // American Mineralogist. 2000. 85. 1082–1086.
14. Pratesi G., Bindi L., Moggi-Cecchi V. Icosahedral coordination of phosphorus in the crystal structure of melliniite, a new phosphide mineral from the Northwest Africa 1054 acapulcoite // American Mineralogist. 2006. 91. 451-454.
15. Wasson J.T. Meteorites: Classification and Properties. Springer Verlag, 1974. 316.
16. Zolensky M., Gounelle M., Mikouchi T., Ohsumi K., Le L., Hagiya K., Tachikawa O. Andreyivanovite: A second new phosphide from the Kaidun meteorite // American Mineralogist. 2008. 93. 1295-1299.